SÉRIE A, N° 452
N° D'ORDRE :
476

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

KJELL NIELSEN
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

1re **THÈSE.** — RECHERCHES SUR LE SULFURE DE MAGNÉSIUM.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 décembre 1946 devant la Commission d'examen.

MM. L. HACKSPILL..... *Président.*
H. GAULT..... } *Examinateurs.*
A. CHRÉTIEN..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **NIELSEN.**

Prénom : **Kjell.**

Date de la soutenance : 9 décembre 1946.

Numéro d'ordre : 476.

NIELSEN (Kjell). — Recherches sur le sulfure de magnésium. *Paris*, Masson, 1946. In-8°, 32 p., 8 fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1946 Série A, 452. N° 476.

NIELSEN (Kjell). — Recherches sur le sulfure de magnésium. *Paris*, Masson, 1946. In-8°, 32 p., 8 fig.

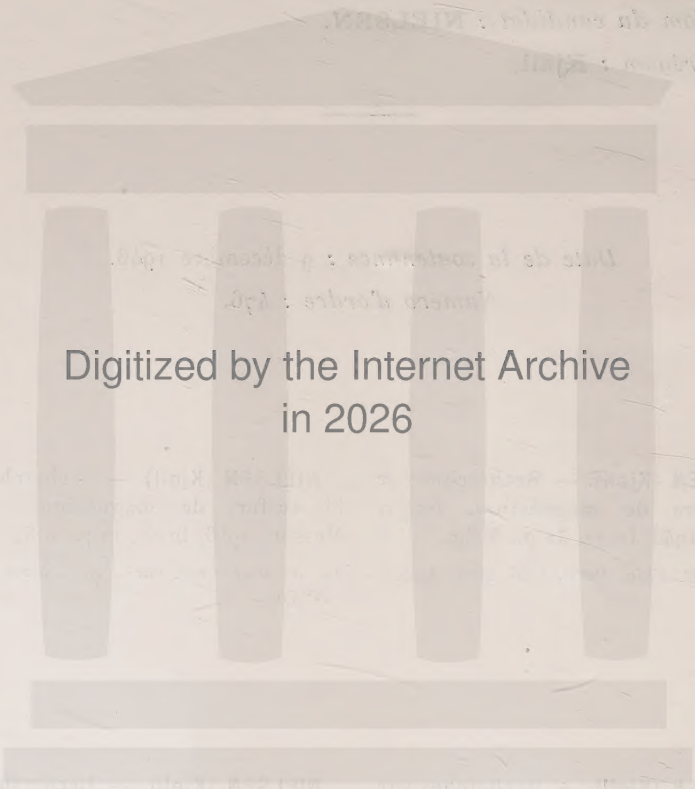
Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1946 Série A, 452. N° 476.

NIELSEN (Kjell). — Recherches sur le sulfure de magnésium. *Paris*, Masson, 1946. In-8°, 32 p., 8 fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1946 Série A, 452. N° 476.

NIELSEN (Kjell). — Recherches sur le sulfure de magnésium. *Paris*, Masson, 1946. In-8°, 32 p., 8 fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1946 Série A, 452. N° 476.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549220_0085

Série A, n° 452
N° d'ordre :
476

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

KJELL NIELSEN
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

1re **THÈSE.** — RECHERCHES SUR LE SULFURE DE MAGNÉSIUM.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 décembre 1946 devant la Commission d'examen.

MM. L. HACKSPILL..... *Président.*
H. GAULT..... } *Examinateurs.*
A. CHRÉTIEN..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	†	Botanique.
G. JULIA.....	†	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	†	Minéralogie.
A. DENJOY.....	†	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	†	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	†	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	†	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	†	Géologie.
P. PASCAL.....	†	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	†	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	†	Chimie organique.
H. BÉGHIN	†	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	†	Mécanique experimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	†	Electrotechnique générale.
De BROGLIE.....	†	Théories physiques.
JOB.....	†	Chimie générale.
PRENANT	†	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	†	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	†	Physiologie végétale.
GARNIER.....	†	Géométrie supérieure.
PÉRES	†	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	†	Chimie minérale.
LAUGIER.....	†	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	†	Technique Aéronautique
M. CURIE.....	†	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	†	Hautes temperatures.
CHAZY.....	†	Mecanique analytique.
H. GAULT...	†	Chimie appliquée.
CROZE	†	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	†	Théories chimiques.
LANQUINE.....	†	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	†	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	†	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	†	Mathématiques générales.
CHATTON.....	†	Biologie maritime.
AUBEL.....	†	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	†	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	†	Botanique.
CABANNES	†	Recherches physiques.
GRASSE.....	†	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	†	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	†	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	†	Zoologie.
MANGENOT.....	†	Biologie végétale
P. AUGER.....	†	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	†	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	†	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB.....	†	Physique du Globe.
Melle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	†	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	†	Génétique.
WURMSER	†	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	†	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.)
GAUTHERET.....		Biologie végétale (P. C. B.)
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	†	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Sorbonne.

A MES PARENTS ET A MA FEMME

A la mémoire de LEIF TRONSTAD
Professeur à l'Ecole Polytechnique de Norvège

mort le 11 mars 1945 pour la libération de sa Patrie.

RECHERCHES SUR LE SULFURE DE MAGNÉSIUM

Par KJELL NIELSEN

INTRODUCTION

Les sulfures métalliques sont communs en raison de leur qualité de minerais et de leur intervention dans la méthode traditionnelle de détermination et séparation des cations. Tous les chimistes les connaissent et les ont manipulés.

Cependant, les données que leur consacrent les traités de chimie sont réduites à peu de chose. Cela tient surtout à la difficulté pour les obtenir cristallisés et purs. De plus, certains sont des plus fragiles, les uns étant détruits par l'eau et les autres facilement pyrolysés avec formation de produits variés.

Les acquisitions récentes de Charlot (34) dans les domaines de stabilité et de précipitation des sulfures dans l'échelle des *p*H montrent bien l'état encore précaire de la connaissance de ces corps usuels.

L'un des sulfures les plus mal connus est le sulfure de magnésium. Nous avions en vue une étude des principales propriétés de ce corps en raison de son intérêt pour une extraction éventuelle du métal à partir du sulfate. On peut en effet envisager une réduction complète du sulfate de magnésium en passant par le sulfure. Mais l'opération est passible de réactions parasites par intervention de ses produits. Ce serait le cas vraisemblablement en utilisant le charbon comme réducteur du sulfate, avec le gaz carbonique formé. D'où l'importance que nous donnons à préciser et développer les propriétés du sulfure de magnésium.

Les difficultés particulières rencontrées pour obtenir le sulfure de magnésium très pur nous ont attardé.

Ce travail était en cours à Strasbourg au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie quand la guerre est survenue en 1939. Les événements nous ont empêché de remplir notre programme. Diverses études commencées, puis abandonnées du fait de la guerre, n'ont pu être reprises depuis.

En effet, avec un tube de remontée droit, le mercure y est fréquemment entraîné par l'aspiration sans fermeture effective ; une circulation sans effet de mercure s'établit dans le circuit : tube de remontée-réservoir de mercure-ampoule de pompe-capillaire de descente et l'évacuation des gaz cesse.

La pompe ne fonctionne bien qu'avec du mercure très sec. Avec une trace d'humidité dans l'ampoule A, on aura une série d'évaporations et condensations d'eau suivant la marche de la pompe et l'évacuation des gaz s'arrête.

Nous chassons l'eau en chauffant l'ampoule A et le capillaire C par un courant de 1,6 ampère dans un fil de résistance (0,6 mm.) enroulé directement sur l'appareil et isolé par du papier d'amiante.

Un fonctionnement régulier de la pompe nécessite des robinets à voie inclinée qui tiennent bien le vide.

Notre pompe a les caractéristiques suivantes :

Volume de l'ampoule de pompe. . . .	$V = 250$ cm³
Dénivellation entre N_1 et N_2	$l_1 = 595$ mm.
Colonne vide du capillaire à la limite. .	$l_2 = 180$ mm.
Diamètre du capillaire	$d = 3$ mm.

La pression au-dessous de laquelle la marche s'établit automatiquement est :

$$p_0 = 6{,}9 \text{ mm. de Hg.}$$

Elle se déduit de la formule :

$$p_0 = \frac{(l_1 - l_2)\pi r^2 . l_1}{V}$$

(Hackspill et Schwartz) (1). Ces auteurs ont étudié l'influence des différents facteurs sur la pression d'amorçage.

Préparation de mercure pur

La pompe Töpler exige pour un bon fonctionnement du mercure très pur et bien sec, nous avons adopté l'excellente méthode de purification utilisée déjà par Hackspill et Sigot (2) : distillation dans un vide élevé. L'humidité est retenue par du pentoxyde de phosphore.

Le mercure est chauffé électriquement dans une chambre barométrique en pyrex et sa vapeur est condensée par un réfrigérant à eau dans une cheminée qui la surmonte (fig. 2). L'appareil perfectionné utilisé par ces auteurs comporte deux sécurités qui évitent respectivement une rentrée d'air par la cuve d'alimentation du mercure et une surchauffe qui entraînerait l'affaissement de la chambre en cas de baisse anormale de la pression extérieure (coupure automatique du courant de chauffe).

En interposant entre le four et la chambre barométrique une paroi cylindrique d'aluminium de 3 mm. d'épaisseur la surchauffe est de même évitée et le régime de température est régularisé.

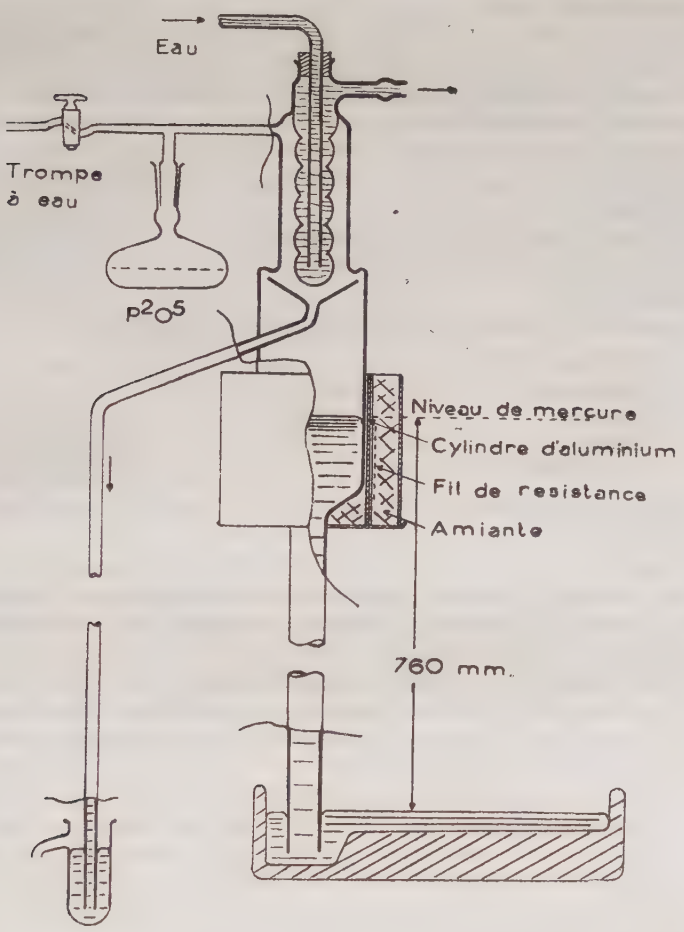


Fig. 2.

Il est d'autre part commode de faire plonger le tube barométrique dans un système assurant une chute brusque du niveau liquide pour une variation minime du volume. Une cuvette de laboratoire pour recueillir les gaz convient parfaitement pour cet usage.

Repère des températures

Nous nous sommes servi d'un couple platine-platinerhodium logé dans des tubes capillaires, les contacts froids maintenus à 0° dans un vase de Dewar.

Le galvanomètre est du type Deprez-d'Arsonval AOIP n° 6 131 avec équipage G 355 cadre III, suspension *a*. Résistance du cadre 2,13 ohm. Résistance d'amortissement critique 11,5 ohm. Pour amortir les vibrations du support, les trois pieds du galvanomètre sont placés sur des plaques en verre avec une rayure, celles-ci placées sur des cylindres évidés en caoutchouc de hauteur 4 cm. et diamètre 3 cm.

Un interrupteur permet de courcircuiter le galvanomètre. Comme le galvanomètre est trop sensible nous avons mis un shunt de fil de cuivre émaillé.

Les points de repères sont donnés par les corps suivants :

Naphtalène	P. F.	80°
Benzanilide	»	161°
Etain	»	232°
Zinc	»	419°4
Aluminium	»	660°

Pour l'emploi de ces corps nous donnons quelques détails sur leur préparation.

Le naphtalène est un produit R. P. n° 25 751 cristallisé. Nous l'avons fait bouillir à reflux pendant une heure au contact de coupures de sodium métallique. Après deux rectifications tout le produit passe à la même température.

Le benzanilide est purifié par recristallisation dans une solution alcool-eau à 75 o/o d'alcool. Après deux recristallisations on filtre à chaud, cristallise le produit à 0°, filtre et sèche pendant 48 heures sur du chlorure de calcium dans le vide.

L'étain est pris en forme de grenailles R. P. n° 23 723.

Le zinc pur est fondu dans un petit four vertical dans lequel on passe un courant d'azote comme gaz inerte. L'azote est préalablement débarrassé de son oxygène par passage sur du cuivre au rouge.

L'aluminium pur de 99,95 o/o est mis dans un creuset en terre et chauffé au bec Bunsen.

Le couple est logé dans un petit tube en fer.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU SULFURE DE MAGNÉSIUM PUR

Diverses méthodes, toutes par voie sèche, ont déjà été utilisées pour la préparation du sulfure de magnésium, soit à partir du métal par action du soufre ou du gaz sulfhydrique, soit par réduction d'un sel, sulfate par exemple, ou de l'oxyde, mais il n'apparaît pas que l'une soit meilleure que l'autre. D'ailleurs, les conditions expérimentales sont toujours imprécises. Il est indiscutable que cette préparation est assez délicate. Nous avons mis au point un procédé pratique, qui donne un produit pur, après avoir examiné sans succès différentes possibilités.

Nous utilisons l'action du gaz sulfhydrique sur du magnésium en poudre, tamis 120, de Prolabo.

Le métal est lavé avec de l'alcool à 96 o/o puis avec de l'éther et séché. Les lavages se font par aspiration dans un creuset filtrant en verre d'Iéna monté sur une fiole à vide.

Pour obtenir un produit homogène et pur il est nécessaire d'opérer à température aussi basse que possible avec un débit gazeux suffisant et un gaz sulfhydrique parfaitement sec. De plus, le magnésium doit être placé dans une nacelle en matière inattaquable, soit par le gaz sulfhydrique, soit par le magnésium. Le graphite convient parfaitement ; de petites nacelles à section en forme d'un U sont taillées dans une tige (longueur 7 cm., largeur 7 mm., hauteur 5 mm.).

Si la température est trop élevée le magnésium présente une tension de vapeur gênante et sa vapeur produit une attaque du récipient. Un débit gazeux trop grand entraîne un dégagement de chaleur suffisant pour rendre la masse incandescente et le même inconvénient se produit. Par contre, si le débit est trop faible, la réaction n'est pas complète, une partie du magnésium reste libre, et une autre partie est volatilisée. Le débit doit être soigneusement ajusté, comme si l'apport de gaz sulfhydrique devait compenser celui qui a réagi sur le magnésium. D'autre part, la température doit être maintenue entre deux limites assez rapprochées. Il faut éviter un échauffement brutal et irrégulier, et toute surchauffe même localisée.

Si ces précautions ne sont pas suivies, le produit obtenu est plus ou

moins gris et hétérogène, du magnésium subsiste soit à la surface, soit dans la masse.

Si le gaz sulfhydrique n'est pas parfaitement sec, il se forme toujours de l'oxyde à côté du sulfure. Le mélange obtenu est blanc, mais la pesée de la nacelle accuse une augmentation de poids insuffisante. En effet, la formation de sulfure SMg seul donne une augmentation de poids de 131,8 o/o, alors que celle de l'oxyde donne seulement 69,8 o/o. Lorsque la préparation est bien conduite, l'augmentation de poids de la matière correspond toujours pratiquement au nombre théorique, et le sulfure obtenu est pur. A partir de l'augmentation de poids on peut évaluer d'une manière assez précise le pourcentage de sulfure de magnésium formé. Le dosage du soufre, que nous indiquerons plus loin, s'accorde avec cette indication.

Après réaction, tout est pris en masse. On laisse refroidir dans une atmosphère de gaz sulfhydrique, puis le bâton du sulfure, détaché facilement de la nacelle à l'aide d'une spatule métallique, est conservé en vase clos à l'abri de l'humidité.

Remarque. — Les nacelles de porcelaine sont très facilement attaquées dans les conditions de la préparation du sulfure de magnésium. Si la température est suffisante, la couverte est complètement détruite. Il se forme du siliciure de magnésium qui donne des hydrures inflammables en présence d'acide chlorhydrique (dil. 1 à 1), avec de véritables détonations en présence d'acide chlorhydrique concentré. Du silicium est même probablement libéré.

Le platine se couvre sur toute sa surface d'une couche mince de sulfure dont la couleur varie du bleu au noir. Le métal redevient blanc brillant si on le chauffe au rouge, par suite de la dissociation du sulfure de platine. D'autre part, à l'endroit où se trouve le magnésium, une attaque beaucoup plus profonde se produit. On observe une tache noire qui disparaît dans l'acide chlorhydrique 1 à 1, mais la surface du platine reste rugueuse et une perte sensible de poids se manifeste. Du platine est passé en solution ainsi que du magnésium. Il s'est produit certainement un alliage platine-magnésium.

Le dispositif suivant permet d'opérer facilement dans de bonnes conditions expérimentales et donne un excellent produit :

Préparation du gaz sulfhydrique. — La réaction utilisée est l'hydrolyse par l'eau froide du sulfure d'aluminium (de Forcrand) (3), (Fonzes-Diacon) (4). Le sulfure d'aluminium est préparé par union des deux corps simples.

Le soufre est purifié par dissolution dans du sulfure de carbone avec filtration en utilisant un soxhlet, puis cristallisation par refroidissement, ce qui est très commode et rend l'opération sans aucun danger. En raison de la grande variation de solubilité, la purification est très facile.

Le soufre et l'aluminium sont pris en poudre fine, à poids égaux, — ce qui fait un excès notable d'aluminium, — et le mélange intime est tassé dans un creuset de fer. On évite ainsi une trop grande perte de soufre par combustion à l'air. La réaction est amorcée par combustion d'un ruban de magnésium. On sait qu'elle est extrêmement vive ; tout le contenu du creuset devient liquide et l'excès d'aluminium se sépare par différence de densité. Après refroidissement, il

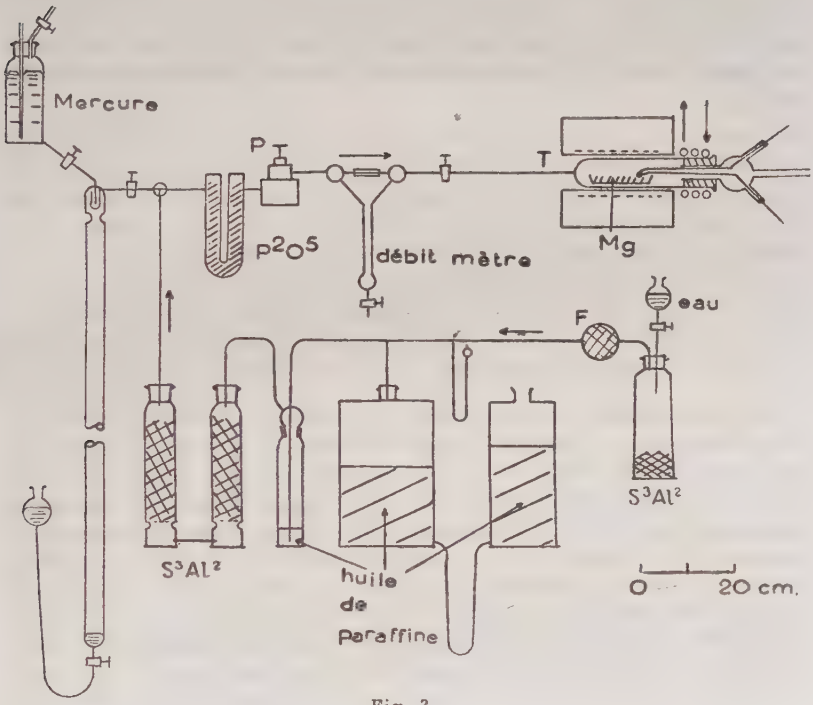


Fig. 3.

forme une boule prise dans la partie inférieure de la masse de sulfure d'aluminium. Ce dernier est concassé en morceaux de la grosseur d'une noix.

L'hydrolyse du sulfure d'aluminium par l'eau froide est brutale. Cependant, une croûte d'alumine finit par recouvrir complètement les morceaux de sulfure, et l'attaque devient de plus en plus lente, ce qui entraîne de grandes irrégularités dans le dégagement gazeux. On évite cet inconvénient en disposant d'une réserve de gaz sulfhydrique qui est accumulé dans un flacon de volume convenable (5 litres par exemple) (fig. 3). Ce flacon communique par la partie inferieure

à l'aide d'un tube de caoutchouc avec un flacon plus petit qui peut être élevé ou abaissé de manière à chasser le gaz sulfhydrique.

Le liquide contenu dans ces flacons est de l'huile de paraffine, et non pas de l'eau, afin d'éviter de donner au gaz une humidité gênante.

Le gaz sulfhydrique, qui s'est débarrassé des gouttelettes d'eau entraînées dans un filtre de coton de verre (F) avant de s'accumuler dans le réservoir, traverse un flacon laveur à huile de paraffine pour contrôler le débit, puis deux colonnes desséchantes contenant du sulfure d'aluminium en morceaux. Il passe ensuite dans un tube mesureur dont le volume total est de 550 cm^3, par déplacement de mercure.

Remarque. — Un appareil continu genre Kipp ou Deville ne convient pas pour la préparation du gaz sulfhydrique par action de l'eau sur le sulfure d'aluminium, car d'une part le dégagement est trop abondant, et de l'autre le sulfure est toujours en atmosphère humide ; l'hydrolyse continue par la vapeur d'eau lorsque le liquide est refoulé au delà du solide ; il arrive même que du gaz sulfhydrique se dégage dans l'air libre à travers le liquide. Si l'on place une couche d'huile de paraffine sur l'eau, ce dernier inconvénient est évité mais le sulfure est souillé.

Le gaz sulfhydrique est chassé du mesureur par une chute régulière de mercure, obtenue à l'aide d'un vase de Mariotte (fig. 3) sous une pression d'environ 6 cm. Il traverse une colonne d'anhydride phosphorique, prend un débit donné en passant par un robinet à pointeau P, et arrive à la zone de réaction par l'intermédiaire d'un tube capillaire monté sur un mesureur de débit (Le liquide manométrique est de la glycérine). L'appareil se termine par une partie élargie dans laquelle est logée la nacelle de graphite qui contient le magnésium. Son extrémité est refroidie par un serpentin avec courant d'eau, et traversée par un couple thermoélectrique.

Conditions d'expérience. — La partie du tube qui renferme la nacelle de graphite chargée de magnésium en poudre est logée dans un four électrique à enroulement de fil de nichrome RNC3 (diamètre 0,6 mm., longueur 10 m.) d'une puissance moyenne de 600 watts. Ce four est de petites dimensions : longueur 15 cm , diamètre extérieur 6 cm. Le fil préalablement spiralé sur une tige de 5 mm. de diamètre est ensuite enroulé sur un tube de porcelaine protégé par plusieurs couches de papier d'amiante. Le calorifuge est formé de trois couches de ficelles d'amiantes entourées par un épais carton d'amiante ; un matelas d'air est ménagé puis deux cartons d'amiante entourent le tout. On atteint rapidement la zone de température utile avec ce four.

L'installation permet de mettre le four en place facilement, et de le retirer après réaction, ce qui est commode pour la facilité de la préparation.

Nous avons déterminé la température à laquelle se déclenche la réaction entre le gaz sulfhydrique et la poudre de magnésium à l'aide du couple platine-platine rhodium dont la soudure chaude est logée dans la masse de magnésium. La courbe température-temps est tout d'abord régulière, puis présente un crochet plus ou moins accentué suivant que le débit gazeux est plus ou moins grand, à condition cependant que la vitesse de chauffe soit relativement faible. Ce crochet marque une élévation plus rapide de la tempéra-

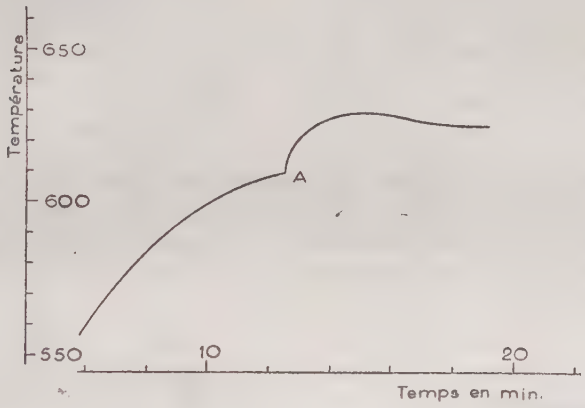


Fig. 4.

ture de la masse par suite du dégagement de chaleur causé par la réaction. Si l'expérience est bien conduite, la température correspondant au début du crochet est toujours voisine de 610°. La figure 4 présente une des courbes obtenues.

Pratiquement, le four est échauffé rapidement jusqu'aux environs de 580° (3,5 ampères) avec un faible débit de gaz sulfhydrique (8 cm³ par minute), puis l'intensité est diminuée à 2,4 ampères alors que le débit est augmenté à 15 cm³ par minute. La durée de l'expérience est d'une demi-heure. On part de 400 mg. de magnésium qui donnent 928 mg. de sulfure. Le volume de gaz sulfhydrique utilisé est au maximum de 450 cm³, en léger excès sur le volume théoriquement nécessaire qui est de 368 cm³.

Si l'on a besoin d'une plus grande quantité de sulfure de magnésium, le tube à réaction T du dispositif précédent est prolongé de manière à y placer plusieurs nacelles chargées de magnésium en

poudre. Deux nacelles successives sont séparées par une longueur. Le petit four électrique, qui ne peut porter à une température suffisante qu'une nacelle à la fois, est déplacé à contre-courant du gaz de façon à sulfurer le magnésium en allant de la sortie vers l'entrée du tube.

L'opération ainsi conduite est rapide, tout en évitant la perte de gaz sulfhydrique par dissociation au contact de la paroi encore chaude, et donne un excellent rendement. Par exemple, quatre nacelles ont donné les résultats suivants :

	1	2	3	4
	→ sens du gaz SH_2			
	← déplacement du four électrique			
Magnésium mg.	196,8	197,5	243,5	252,2
Augmentation de poids (S fixé) . . .	257,5	259,5	317,1	333,6
Augmentation o/o	131	131,5	130,2	131,8
Augmentation théorique pour SMg . .	131,8			
SMg o/o	99,5	99,8	98,9	100

Par contre, si les nacelles sont chauffées en allant de l'entrée vers la sortie du tube, la masse contient généralement du magnésium libre; elle est grise et l'augmentation de poids est plus ou moins inférieure à la valeur théorique (131,8 o/o). En voici un exemple pour 4 nacelles :

	1	2	3	4
	sens du gaz →			
	déplacement du four électrique			
Augmentation de poids o/o	130	126,2	115,5	77,5
SMg o/o	98,7	95,7	87,7	58,8

Analyse du sulfure de magnésium. — La méthode suivante, rapide et commode, nous a donné de bons résultats. Elle est basée sur l'hydrolyse du sulfure, qui se fait avec mise en liberté de gaz sulfhydrique par une réaction complète dans les conditions de l'expérience :

$$SMg + H_2O \rightarrow OMg + SH_2.$$

Le gaz sulfhydrique est recueilli dans une solution titrée d'iode N/10, contenue dans deux barboteurs en série (fig. 5). Le sulfure de magnésium (de 100 à 150 mg.) est mis dans un ballon de 250 cm^3 qui est fermé par un bouchon livrant passage à une tubulure descendante permettant l'accès d'un courant d'air, un tube à brome pour l'arrivée du liquide d'hydrolyse, et un réfrigérant ascendant. L'air qui traverse l'appareil pendant toute la durée de l'opération, passe au préalable dans une solution d'acétate basique de plomb (Une légère aspiration est entretenue avec une trompe à eau). A la sortie,

un petit tube témoin renferme une solution d'iodure de potassium à 10 o/o.

Le sulfure est tout d'abord humecté avec quelques gouttes d'eau froide; un fort dégagement de gaz sulfhydrique se fait aussitôt accompagné d'une élévation de température. Une minute après environ, on ajoute 25 cm³ d'eau, puis 5 cm³ d'acide chlorhydrique 1/1. Le ballon est ensuite chauffé très lentement, la veilleuse d'un bec Bunsen suffit jusquà une lente ébullition du liquide, qui est maintenue pendant 15 minutes.

L'excès de l'iode est titré par une solution d'hyposulfite N/10. On connaît le volume de solution d'hyposulfite équivalent à l'iode mise

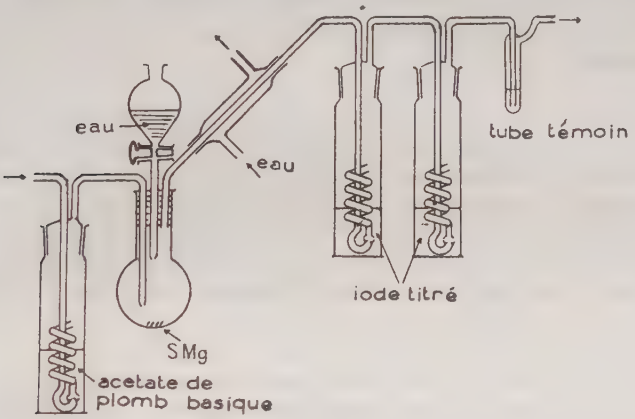


Fig. 5.

en œuvre. La différence correspond au gaz sulfhydrique : 1 cm³ d'hyposulfite N/10 correspond à 1,704 mg. SH_2 ou à 2,819 mg. SMg (Pour 150 mg. de sulfure SMg, on met dans le premier barboteur 50 cm³ d'iode N/10 et 25 cm³ dans le second alors que le volume théorique nécessaire est de 55,4 cm³).

Voici les résultats obtenus pour différents échantillons de sulfure préparé suivant les indications qui précèdent :

	Théorique	Trouvé		
S o/o	57,11	56,06	56,01	56,2
SMg o/o	100	98,3	98,1	98,4

Remarques. — 1) Le dosage du soufre peut être accompagné par le dosage du magnésium. On utilise la solution de chlorure $MgCl_2$ qui reste dans le ballon après l'opération précédente ; le magnésium

est dosé gravimétriquement à l'état de pyrophosphate, suivant la méthode classique. Voici des nombres :

	Théorique	Trouvé	
Mg o/o	43,14	42,99	42,46
SMg o/o.	100,00	99,6	99,0

2) En général, le dosage du soufre s'accorde avec l'augmentation de poids pour indiquer le même degrè de pureté du sulfure.

Cependant, certains échantillons de sulfure renferment de petites quantités de magnésium libre. On s'en rend compte facilement avec une loupe binoculaire : de petits points noirs apparaissent dans le fond blanc de la masse. Il est possible d'éliminer cette impureté en chauffant dans le vide à 800°, le sulfure étant placé dans un creuset de graphite.

3) Nous avons essayé de doser le sulfure en fixant le gaz sulfhydrique libéré par hydrolyse au moyen d'une solution d'eau oxygénée ammoniacale suivant les indications données par Traedwell, en déterminant le soufre par précipitation comme sulfate de baryum.

L'appareil utilisé est le même que précédemment. Cette méthode ne nous a pas donné satisfaction. Les résultats étaient incohérents ; deux essais conduits parallèlement donnaient des divergences pouvant atteindre 14 o/o.

4) L'hydrolyse du sulfure de magnésium par addition d'eau froide puis d'acide chlorhydrique donne une solution limpide contenant tout le magnésium à l'état de chlorure. Ce fait exclut la formation de polysulfure dont l'hydrolyse donnerait une mise en liberté de soufre (A. Carnot) (5).

5) G. Charlot (6) a indiqué une méthode de dosage des sulfures solubles à l'état de soufre en milieu ammoniacal par le ferricyanure de potassium. La fin de la réaction est mise en évidence soit par potentiométrie, soit au moyen de la diméthylglyoxime ferreuse utilisée comme indicateur d'oxydo-réduction.

Nous avons expérimenté diverses méthodes de préparation du sulfure de magnésium avant d'adopter celle qui vient d'être décrite.

La synthèse directe par union à l'air libre du soufre et du métal, pris en poudre et mélangés intimement, — qui est si commode dans le cas de l'aluminium, — ne réussit pas ici, par suite de la formation prédominante de magnésie. La réaction amorcée par un ruban de magnésium s'arrête presqu'aussitôt, une croûte se forme à la surface, qui isole la masse.

La méthode à la vapeur de soufre, utilisée par Reichel (7) dès 1875, puis par Tiede (8) et par Picon (9), laisse toujours plus ou moins de magnésium non sulfuré. D'autre part, elle demande une température relativement élevée : 800° et nécessite une atmosphère inerte (Picon utilise l'hydrogène) pour chasser l'excès de soufre et laisser refroidir la masse.

L'addition de soufre au magnésium, recommandée par Mourlot (10) dans le procédé au gaz sulfhydrique, nous paraît inutile ; la réaction n'est pas facilitée et le soufre est chassé par le courant gazeux bien avant que l'attaque se déclenche.

Les autres méthodes préconisées, qui font intervenir des réactions plus ou moins détournées, ne présentent aucun avantage susceptible de conduire à un produit pur dans des conditions meilleures que la méthode utilisée dans cette étude. Notons seulement : l'action du gaz sulfhydrique sur la magnésie ou sur le sulfate de magnésium anhydre qui nécessite une température de 1 200° (Reichel) (7), Mourlot (10) ; celle du sulfure de carbone sur les mêmes composés : OMg (Frémy) (11), SO_4Mg (Tiede et Schleede) (12) ; l'une et l'autre se font à 800° ou 900° (Tiede et Richter) (13).

Frémy a obtenu du sulfure de magnésium dès 1853, mais il note bien la difficulté d'arriver à un produit pur. De fait, ses analyses montrent un excès notable de soufre ou de magnésie.

CHAPITRE II

OXYDATION DU SULFURE DE MAGNÉSIUM PAR LE GAZ CARBONIQUE

Le gaz carbonique donne à température élevée des réactions d'oxydation avec de nombreuses substances. Ces réactions sont surtout connues avec les corps simples (métaux ou métalloïdes). Certaines ont été l'objet de travaux remarquables ; notamment l'hydrogène, le carbone, les métaux, fer surtout, on sait l'importance que présentent au point de vue industriel les équilibres correspondants. Mais des corps composés de divers types réagissent aussi. Parmi ces derniers quelques sulfures ont été étudiés : S_2Si, S_3B_2, SCu_2, SZn, S_2Fe (Costeanu) (14) (v. Bacho) (15).

Suivant la nature du métal, l'oxydation du sulfure est plus ou moins facile. De l'oxyde de carbone apparaît et le produit obtenu est un oxyde métallique. Le soufre est mis en liberté (Costeanu) (14) ou il est oxydé sous forme de gaz sulfureux (v. Bacho) (15). Ces deux conclusions en désaccord se rapportent au même corps : le sulfure de zinc. Il ne semble pas exister d'étude approfondie sur la réaction entre le gaz carbonique et un sulfure métallique. Notons le travail de Meyer et Schuster (16) pour le sulfure de carbone, d'après lequel il se forme par une réaction limitée de l'oxyde de carbone et du soufre.

On peut envisager l'intervention possible de divers corps gazeux dans l'oxydation d'un sulfure par le gaz carbonique : oxysulfure de carbone COS, oxyde de carbone, sulfure de carbone, gaz sulfureux, soufre. Suivant les conditions expérimentales, que l'on peut varier beaucoup, les phénomènes pourront se simplifier ou au contraire se compliquer. En particulier la température de la réaction, qui peut varier beaucoup d'un sulfure à un autre, doit exercer une grande influence sur la nature des produits obtenus et sur leurs proportions. Ainsi le sulfure de bore est oxydé dès 300° et le sulfure de silicium dès 350° alors que le sulfure cuivreux est à peine oxydé après 12 heures à 715°, d'après Costeanu (14).

Expériences qualitatives. — On fait passer, sous la pression atmosphérique, un courant de gaz carbonique sec et exempt d'oxygène sur du sulfure de magnésium porté au rouge sombre. Les gaz sortants traversent une solution titrée d'iode. Les phénomènes suivants sont

alors observés : la masse est portée à l'incandescence par action du gaz carbonique ; un dépôt de soufre se fait au delà de la partie chauffée (tube à réaction et barboteur) ; le solide a diminué de poids ; la solution d'iode subit une faible baisse de son titre et elle est troublée par suite de la présence de soufre.

Par exemple en partant de 0,3162 g. de sulfure, on obtient un résidu solide de 0,2296 g. ; d'autre part, sur un total de 100 cm³ de solution d'iode N/10, on en retrouve 90,8 cm³. L'analyse du résidu montre qu'il est formé par de l'oxyde de magnésium renfermant une faible quantité de sulfure mais exempt de sulfate. Une transformation complète en oxyde aurait en effet donné une masse de 0,2261 g. Enfin, la faible consommation de l'iode exclut la formation dominante d'un corps à grand pouvoir réducteur comme le gaz sulfureux.

Il semble probable que la réduction de l'iode est due à la présence d'un gaz peu réducteur. L'oxysulfure de carbone pourrait expliquer les faits observés. En effet, ce gaz donne une réaction de décomposition par voie sèche avec mise en liberté de soufre et d'oxyde de carbone. Il est, d'autre part, hydrolysé avec formation de gaz sulfhydrique et de gaz carbonique.

Ces résultats qualitatifs se sont retrouvés pour de nombreux essais.

Ainsi donc, le sulfure de magnésium est oxydé à température élevée par le gaz carbonique par une réaction exothermique qui est rapidement complète.

Nous avons cherché à travailler dans des conditions bien précisées.

Etude de la réaction. — La température à laquelle se déclenche la réaction est déterminée en plaçant la soudure chaude du couple platine-platine rhodium dans la masse de sulfure contenue dans une nacelle de porcelaine. On opère avec un débit gazeux constant. Le dispositif utilisé est celui qui a été décrit pour la préparation du sulfure ; dans la figure 3, il se trouve sur la droite à partir du robinet P.

La courbe traduisant l'évolution de la température monte régulièrement tout d'abord, puis beaucoup plus vite : une bosse plus ou moins accentuée manifeste le dégagement de chaleur produit par la réaction. L'anomalie commence au voisinage de 660° pour un débit de 30 cm³ par minute.

L'installation adoptée finalement (fig. 6) après divers essais, permet de faire passer une quantité connue de gaz carbonique pur sur la masse donnée du sulfure de magnésium et de recueillir séparément tous les produits gazeux de la réaction en vue de les déterminer quantitativement. On opère dans un appareil vide d'air, associé à une pompe du type Töpler.

Tout l'appareil est en verre pyrex, à l'exclusion du tube à réaction (Q) qui est en verre de silice. Ses différentes parties sont réunies par des soudures et par trois rodages. Ces derniers, ainsi que les

robinets qui sont à voie inclinée, sont enduits de graisse P. B. pour basse pression.

Gaz carbonique pur. — Le gaz carbonique est pris dans une bombe du commerce. Il est à 96 o/o en volume et renferme environ 1 o/o d'oxygène avec 3 o/o d'azote.

A la sortie de la bombe, le gaz passe dans de l'acide sulfurique, et traverse successivement un tube rempli de toiles de cuivre enroulées portées à 750° par un four électrique à enroulement, une colonne de

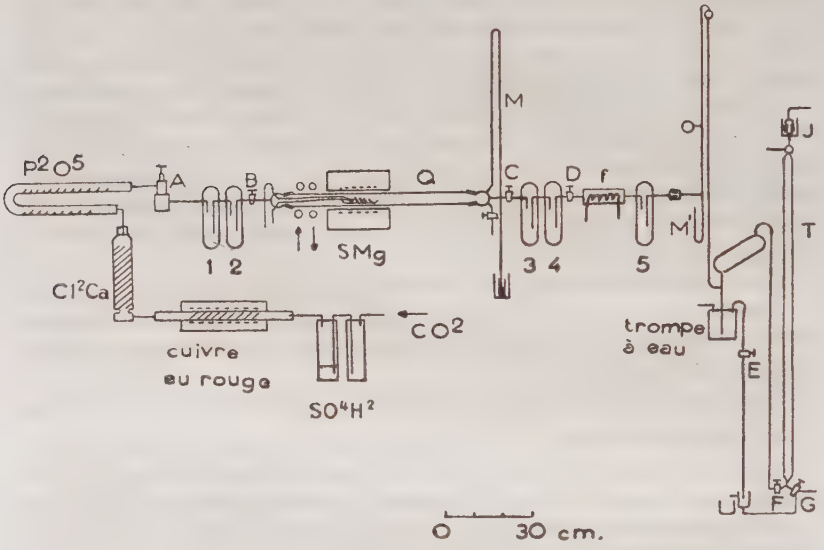


Fig. 6.

chlorure de calcium anhydre et un long tube (40 cm.) contenant de l'anhydride phosphorique. Il est alors sec et exempt d'oxygène libre. L'azote est éliminé ensuite en arrêtant le gaz carbonique par congélation dans deux pièges (1 et 2) refroidis par de l'oxygène liquide et en y faisant le vide avec une pompe Töpler.

Il est intéressant de connaître, au moins d'une manière approximative, la quantité d'anhydride carbonique disponible pour une expérience. Nous l'évaluons de la manière suivante : on fait le vide dans l'appareil, le robinet A étant fermé. Ce robinet est ouvert ensuite lentement de manière à laisser pénétrer le gaz carbonique sec et désoxygéné, avec une très faible vitesse, qui est arrêté alors complètement dans les pièges 1 et 2. L'azote présent dans le gaz crée une pression p, lue sur le manomètre M, et proportionnelle à la

masse d'anhydride carbonique congelée pour une même température.

Si v est le volume compris entre les robinets A et C, cette masse a pour expression :

$$m = p\,\frac{v}{760} \times \frac{44}{22{,}4} \times \frac{100}{3}$$

quand le gaz contient 3 o/o d'azote.

Le volume v est déterminé en remplissant la partie utile d'air sec sous la pression normale et en évacuant cet air dans un mesureur par l'intermédiaire de la pompe : $v = 567$ cm^3 à 20° et par suite : $m = 48{,}9\,p$.

Conduite d'une expérience. — Après avoir évalué la quantité d'anhydride carbonique emmagasiné à l'état solide dans les pièges 1 et 2, on évacue la majeure partie de l'azote par une trompe à eau branchée en H, puis le robinet H est fermé, le robinet C ouvert, et on vide l'appareil

Le sulfure de magnésium est porté à la température de la réaction (710°) par un petit four électrique à enroulement (ce four est celui-là même qui a été utilisé pour la préparation du sulfure Les robinets B et C sont fermés.

Le piège 2 est légèrement réchauffé de manière à sublimer une petite quantité de neige carbonique. Le robinet B est ouvert lentement et le gaz remplit l'appareil jusqu'en C sous une pression relativement faible, puis il est fermé, par exemple pour une expérience utilisant 162,2 mg. de sulfure de magnésium, la pression est établie à 190,4 mm. Hg (Ce nombre est la différence H — h entre la pression atmosphérique et la hauteur lue sur le manomètre M). Le sulfure est donc en contact avec une atmosphère de gaz carbonique pur sous pression réduite.

Il y a réaction, relativement lente d'ailleurs. Cependant, la pression reste très sensiblement invariable. Nous l'avons toujours constaté. La réaction se fait donc sans variation du volume gazeux.

Pendant les manipulations précédentes, le piège 3 a été refroidi par de l'oxygène liquide. Après dix minutes de contact entre le gaz carbonique et le sulfure, le robinet C est ouvert lentement. Les gaz sont arrêtés par congélation dans le piège 3 à l'exception de l'oxyde de carbone qui est aspiré par la pompe et chassé dans le tube mesureur T. On laisse la pompe fonctionner un temps suffisant pour rétablir le vide dans tout l'appareil jusqu'en B, ce qui nécessite au plus une heure. A ce moment, on est revenu au point de départ, et l'opération est renouvelée : fermeture du robinet C, ouverture du robinet B, admission de gaz carbonique jusqu'à rétablissement approximatif de la pression indiquée plus haut, fermeture en B, maintien du contact pendant 10 minutes, ouverture du robinet C, et évacuation des gaz vers le piège 3 et le mesureur.

La même opération est répétée trois fois encore. Nous avons constaté qu'en opérant ainsi, l'oxydation du sulfure en oxyde est pratiquement complète.

Les gaz formés par la réaction ont été partagés en deux parties par l'expérience. L'une, sous forme congelée, reste dans le piège 3. L'autre, gazeuse, est rassemblée dans le tube mesureur. L'une et l'autre sont analysées séparément.

Analyse des produits gazeux de la réaction

I

Le gaz rassemblé dans le mesureur est envoyé en totalité dans une burette Bunte par déplacement de mercure, après avoir lu son volume sous la pression atmosphérique, la liaison se fait en J par un court caoutchouc.

On fait intervenir successivement les solutions absorbantes suivantes : potasse à 50 o/o, pyrogallate de potassium-potasse, chlorure cuivreux-ammoniaque. L'absorption produite par l'un et l'autre des deux premiers réactifs est toujours faible, la seconde surtout qui est due à des traces résiduelles d'oxygène. La dernière absorption correspond alors à l'oxyde de carbone seul. Elle représente au moins 90 o/o environ du volume gazeux recueilli dans le mesureur.

Ainsi, pour ne prendre que deux exemples, dans un premier cas le volume gazeux recueilli dans le mesureur est de 57,5 cm^3 dont 54,9 cm^3 d'oxyde de carbone. Dans un autre cas, le volume gazeux recueilli est de 51 cm^3 ; il renferme 43,6 cm^3 d'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone ainsi séparé a pris naissance dans le tube à réaction, mais on ne peut pas encore préciser s'il est produit directement par l'oxydation du sulfure, ou si c'est un produit formé ultérieurement.

La solution de chlorure cuivreux-ammoniaque est le réactif devenu classique ; on l'a préparé suivant les indications de Treadwell [1] (*Manuel de Chimie analytique*, 2, Dunod, Paris, 714) : 1 cm^3 absorbe 10 cm^3 d'oxyde de carbone. Son activité se conserve bien en maintenant la solution sur des copeaux de cuivre. Elle nous a donné toute satisfaction. Rappelons que la solution ammoniacale est considérée comme préférable à la solution chlorhydrique en raison de la moins grande instabilité de la combinaison oxycarbone du chlorure cuivreux. L'absorption serait notablement plus poussée dans le cas

[1] 200 g. de chlorure cuivreux sont dissous dans une solution de chlorure d'ammonium (250 g. NH_4Cl 750 cm^3 d'eau). 3 volumes de solution cuivreuse sont additionnés à 1 volume d'ammoniaque de densité 0,91.

de la première. L'inconvénient qu'elle présente, de fausser le résultat par suite de la fixation possible d'autres gaz comme l'acétylène surtout, n'est pas à craindre ici.

II

Les produits de la réaction, retenus par congélation dans le piège 3, sont fractionnés de la manière suivante : le piège 4 est refroidi à 94° par un bain d'acétone en équilibre liquide-solide, la spirale de platine *f* est portée au rouge par un courant de 10 ampères, le piège 5 est refroidi par de l'oxygène liquide, la pompe est mise en fonctionnement, et le piège 3 est réchauffé lentement à la température ordinaire afin de vaporiser complètement son contenu. On ouvre alors avec précaution le robinet D.

Le piège 4 est destiné à retenir le sulfure de carbone et le gaz sulfureux qui peuvent figurer dans les produits de la réaction.

L'oxysulfure COS au contact du fil de platine chauffé au rouge se décompose en donnant de l'oxyde de carbone et du soufre : par une réaction très rapide (Stock et Seelig) (17) :

$$COS \rightarrow CO + S.$$

L'oxyde de carbone libéré traverse le piège 5 et va dans le mesureur T avec du gaz carbonique qui est incomplètement arrêté en 5. L'analyse est faite dans une burette de Bunte comme plus haut en I. Quant au soufre, il tapisse la paroi du piège 5. On peut le récupérer après l'expérience par dissolution dans du sulfure de carbone.

La décomposition de l'oxysulfure de carbone par action de la chaleur, sur le fil de platine, n'est généralement pas complète en raison de l'imperfection du contact et de la trop grande vitesse du gaz. L'oxysulfure restant est arrêté en 5 avec la plus grande partie du gaz carbonique.

Pour obtenir une décomposition complète de l'oxysulfure, il faudrait substituer au fil de platine spiralé un remplissage porté au rouge sur une longueur suffisante tel que toile de platine enroulée ou même morceaux de porcelaine, mais l'appareil devrait comporter dans cette région une partie en verre de silice, le pyrex s'affaissant vite sous pression réduite des 600°.

Le piège 5 est réchauffé lentement à la température ordinaire ; il est vidé par la pompe qui envoie les gaz dans le mesureur T. Ces gaz sont ensuite analysés. L'analyse porte sur différents prélèvements qui sont l'objet de différents traitements :

1) Un petit volume de gaz (10 cm^3 par exemple) est enfermé dans un tube de verre, dont les extrémités sont préalablement étirées, en présence d'une solution d'acétate basique de plomb. Puis le tube est

mis dans une étuve à 50° pendant 2 heures. L'oxysulfure de carbone est hydrolysé et du sulfure de plomb précipite :

$$COS + H_2O \rightarrow CO_2 + SH_2.$$

Cet essai manifeste l'existence de l'oxysulfure. Il pourrait, semble-t-il, servir de base à un dosage direct de ce gaz en présence de gaz carbonique et d'oxyde de carbone.

2) Cet essai est basé sur la très faible solubilité de l'oxysulfure dans la solution aqueuse de chlorure de sodium ; d'après Stock et Kuss (18) le gaz est pratiquement insoluble dans la solution saturée de sel à 20°. La burette Bunte est remplie d'une solution saturée de chlorure de sodium ; on y introduit un volume connu de gaz, 50 cm³ environ. Une absorption se produit, qui est due au gaz carbonique présent. La solution est remplacée par une solution fraîche, et cela jusqu'à la fin de l'absorption, il suffit de faire trois fois l'opération. Le volume résiduel est lu. La solution absorbante est remplacée par de l'eau, une nouvelle absorption se produit, due celle-là à l'oxysulfure. Cette dernière représente le volume de ce gaz (D'après Stock et Kuss, 1 volume d'eau à 20° dissout 0,54 volume d'oxysulfure) (18).

3) Stock et Kuss (18) utilisent la facilité différente avec laquelle les solutions alcalines absorbent le gaz carbonique et l'oxysulfure pour le dosage de ces deux corps dans leurs mélanges. La concentration de la solution exerce une grande influence sur la rapidité de l'absorption de l'oxysulfure, mais beaucoup plus pour la soude que pour la potase. Le volume de gaz COS absorbé par minute diminue vite quand la concentration de la solution de soude augmente, passe par un minimum, puis se relève. A 20°, le minimum d'absorption se produit pour 33 g. HONa o/o (Stock et Seelig) (19). Quand cette concentration passe de 2 à 33 o/o, les volumes de COS absorbés par minute tombent dans le rapport 69·2. Le gaz carbonique est au contraire rapidement absorbé avec la potasse, l'effet est beaucoup moins marqué, puisque ce rapport est seulement comme 1 et 4, entre les concentrations 5 et 30 HOK o/o.

Nous avons essayé d'analyser un mélange de gaz carbonique et d'oxysulfure en utilisant l'absorption par la solution à 33 o/o de soude qui est la plus favorable d'après ce qui précède, à l'aide d'une burette de Bunte. Le dosage présente des difficultés : en raison de la lenteur des absorptions et de l'incertitude sur la fin de l'absorption du gaz carbonique qui est loin d'être instantanée.

On pourrait l'améliorer en utilisant une courbe traduisant l'absorption en fonction du temps ; cette courbe doit présenter deux parties

— la première correspondant au début de l'absorption, montant plus rapidement que la seconde — avec une cassure intermédiaire plus ou moins nette suivant le mode opératoire. Il va sans dire que l'absorption due au gaz COS ne doit pas être comptée à partir de la cassure, puisque ce gaz commence à être absorbé en même temps que le gaz carbonique, mais à partir du point de rencontre de la deuxième courbe avec l'axe des absorptions, ce qui revient à compter dès le temps zéro. L'extrapolation ainsi faite donnera une précision variable suivant que la deuxième courbe sera voisine d'une droite ou non.

Nous avons cependant préféré l'absorption par une solution saturée de chlorure de sodium comme il est indiqué en 2).

Le piège 4 qui a été refroidi à — 94° en vue d'arrêter l'anhydride sulfureux et le sulfure de carbone est réchauffé à la température ordinaire. Il ne montre pas de corps solide au moment où le vase Dewar contenant le mélange réfrigérant est enlevé. Et la pompe n'évacue pas de gaz dans le mesureur.

Il ne s'est donc pas formé d'anhydride sulfureux ni de sulfure de carbone au cours de l'oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique.

Le produit solide de la réaction est l'oxyde de magnésium. En réalité, la diminution de poids observée ne correspond pas exactement au nombre théorique. Une petite quantité de sulfure reste, 1 à 2 o/o environ ; on le détermine par un dosage. On ne rencontre pas de carbonate de magnésium, ce qui est normal puisque l'opération est faite à 710° dans le vide ; d'après Brill (20) en effet, la dissociation de ce corps est totale dans l'air libre à partir de 520°.

Dans quelques expériences, un écart notable s'est rencontré entre la diminution de poids correspondant à la transformation totale en oxyde de la masse comptée comme sulfure de magnésium. La quantité de sulfure résiduel trouvée par dosage était insuffisante pour expliquer cet écart. Il s'agit toujours d'échantillons de sulfure de magnésium impur contenant plus ou moins de magnésium libre. Ce dernier augmente de poids en donnant de la magnésie, par action du gaz carbonique, contrairement au sulfure. L'oxyde obtenu est alors gris par suite de la présence de carbone libre (Winkler) (21) et ce carbone se retrouve comme insoluble au moment du dosage du sulfure restant après réaction de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

III

Nous avons toujours observé la présence de soufre libre adhérant à la paroi refroidie du tube laboratoire Q. Souvent, du soufre se rencontre jusque dans le premier piège qui lui succède, 3, même si l'on

place dans le tube Q, au voisinage de son extrémité à droite, une bourre de coton de verre. On peut récupérer ce soufre, au moins partiellement, en lavant l'intérieur du tube avec du sulfure de carbone.

Nous avons montré que les produits provenant de l'action du gaz carbonique sur le sulfure de magnésium à 710° sous pression réduite entre 150 et 200 mm. Hg sont en plus de la magnésie : l'oxysulfure de carbone COS, l'oxyde de carbone, et le soufre, à l'exclusion de tout autre.

On sait que l'oxysulfure de carbone se dissocie par élévation de température d'une manière incomplète. Deux réactions interviennent simultanément, donnant naissance à l'oxyde de carbone ou au gaz carbonique :

$$2COS \underset{\text{p croît}}{\rightleftarrows} 2CO + S_2$$

$$2COS \rightleftarrows CO_2 + CS_2$$

Ces deux équilibres ont fait l'objet d'une belle étude due à Stock, Siecke et Pohland (22). Notons qu'à 700°, sous une pression de 1 atmosphère, le pourcentage d'oxysulfure dissocié est en volume de 16 par la première réaction et de 41 par la seconde ; il reste donc 43 o/o d'oxysulfure libre. On voit que la mise en liberté d'oxyde de carbone est influencée par la pression contrairement à la mise en liberté de gaz carbonique.

Il semble bien que, dans nos expériences, l'existence de l'oxysulfure, de l'oxyde de carbone et du soufre soit l'indice d'une réaction entre ces trois corps qui s'ajouterait à la réaction initiale d'oxydation du sulfure de magnésium. On aurait alors deux possibilités :

1) $SMg + CO_2 \rightarrow OMg + CO + S$
$2CO + S_2 \rightarrow 2COS$

2) $SMg + CO_2 \rightarrow OMg + COS$
$2COS \rightarrow 2CO + S_2$
$2COS \rightarrow CO_2 + CS_2.$

La première nous paraît plus probable en raison notamment de l'absence de sulfure de carbone dans les produits trouvés même sous la faible pression du gaz carbonique utilisée.

Signalons qu'une étude faisant intervenir une réaction voisine de celle que nous avons considérée a été faite par Meyer et Schuster (16) au sujet du gaz carbonique et du gaz sulfhydrique. Mais la technique utilisée ne permettait pas d'analyser les phénomènes d'une manière suffisamment étroite. Ainsi, les gaz produits sont envoyés dans une solution aqueuse de potasse ; dans ces conditions, l'oxysulfure ne peut pas être distingué d'un mélange de gaz carbonique et de gaz sulfhydrique. Les auteurs admettent la réaction :

$$SH_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO + S.$$

IV

Nous donnons seulement pour une seule expérience les nombres fournis par l'analyse complète en suivant les diverses manipulations détaillées dans ce qui précède avec la même numération. Les volumes gazeux sont toujours lus sous une pression de 1 atmosphère et à une température de 20°.

Masse de sulfure de magnésium mis en œuvre : 159,5 mg.

I. Oxyde de carbone provenant de la réaction : 54,9 cm^3.

II. Oxyde de carbone formé par dissociation de l'oxysulfure COS : 7,5 cm^3.

1) Précipité de sulfure de plomb formé par hydrolyse en tube scellé de l'oxysulfure : 1,6 mg.

2) Dans cette expérience, l'oxysulfure a été pratiquement décomposé en totalité par son passage sur le fil de platine chauffé au rouge. Par suite, le fractionnement du mélange gazeux COS — CO_2 n'a donné qu'un volume négligeable d'oxysulfure.

III. Soufre déposé dans le tube laboratoire : 64 mg. Si l'oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique donne par molécule une molécule d'oxyde de carbone et une molécule de soufre, le volume d'oxyde de carbone trouvé en I correspond à 138,1 mg. de sulfure SMg, et le volume du même gaz trouvé en II à 18,9 mg. soit au total 157 mg., nombre voisin de celui d'où l'on est parti : 159,5. La différence 2,9 mg. est due au sulfure qui a résisté à l'oxydation par suite d'enrobage. De fait, le dosage du sulfure de magnésium contenu dans l'oxyde provenant de la réaction a donné : 2,3 mg. SMg. Ces résultats montrent d'une manière satisfaisante qu'une molécule de sulfure de magnésium exige une molécule de gaz carbonique pour s'oxyder en magnésie avec formation d'oxyde de carbone, de soufre, et d'oxysulfure COS. Comme nous l'avons montré, ce dernier corps est un produit secondaire et le phénomène est résumé par la réaction :

$$SMg + CO_2 \rightarrow MgO + CO + S$$

suivie de :

$$2CO + S_2 \rightarrow 2COS.$$

Remarque. — Pour une molécule-gramme d'oxyde de carbone trouvée en I doit correspondre un atome-gramme de soufre en III, soit 78,4 mg. pour 54,9 cm^3 de CO. On en a trouvé 64 mg. Ce résultat n'est pas surprenant, car la totalité du soufre n'est pas arrêtée dans le tube laboratoire par suite du courant gazeux.

CHAPITRE III

RÉDUCTION DU SULFURE DE MAGNÉSIUM

De nombreux travaux sont faits sur la réduction de l'oxyde de magnésium en vue d'une extraction du métal. Les résultats obtenus font généralement l'objet de brevets, de sorte que les conditions expérimentales sont mal connues. Les recherches ont été très développées pendant la dernière guerre.

Le sulfure de magnésium est beaucoup moins étudié que l'oxyde. Cela tient certainement à ce qu'il n'est pas un produit courant.

En 1875, Reichel (7) a obtenu, dit-il, une réduction du sulfure par le fer, mais il n'arrive pas à extraire le magnésium. Geelmuyden (23) (en 1900), chauffe pendant 5 minutes dans un tube en charbon, un mélange de 50 g. de sulfure de magnésium obtenu par action du gaz sulfureux sur le sulfate de magnésium anhydre. Pendant la chauffe, il sort des flammes éclairantes provenant d'une libération de magnésium qui brûle. Du sulfure de calcium reste seul dans le tube de charbon.

Jusqu'en 1935 aucun travail n'est publié, à notre connaissance, sur la réduction du sulfure Cette même année, H. Lavoisier a pris un brevet (24) concernant la préparation des métaux suivants : lithium, béryllium, sodium, magnésium, aluminium, potassium et calcium, à partir de leurs sels, tels que sulfate, carbonate, oxyde, chlorure ou fluorure. Il transforme les combinaisons en sulfure par réduction des sulfates par le charbon à 700° dans une atmosphère réductrice telle que hydrogène, sulfure de carbone, hydrogène sulfuré, soufre ou dans l'argon ; le même brevet utilise l'action du gaz sulfure de carbone sur différents composés à 800°, et met le métal en liberté par l'arsenic ou l'étain, dont le sulfure est volatil.

Un brevet anglais de 1935 concerne la production de magnésium à partir de n'importe quelle combinaison passant par le sulfure en le réduisant par le carbure d'un métal alcalino-terreux (Gardner) (25) : le même auteur (26) réduit le nitrure ou le sulfure de magnésium par l'aluminium. Il prépare enfin (27) le nitrure de magnésium à 1 500° et le transforme ensuite en sulfure par l'hydrogène sulfuré entre 700° et 900°. Le sulfure est réduit par le carbure de calcium

dans une atmosphère inerte, l'hydrogène ou un hydro-carbure. Le métal est éliminé par distillation.

Notons encore un brevet suisse de 1937 (28) sur la réduction du sulfure de magnésium par le carbure de calcium dans une atmosphère réductrice ou neutre, ou par un autre carbure alcalino-terreux, avantageusement en présence d'un fondant tel que chlorure de calcium ou mélange de chlorure et fluorure de calcium. La réaction indiquée est :

$$SMg + C_2Ca \rightarrow Mg + SCa + 2C.$$

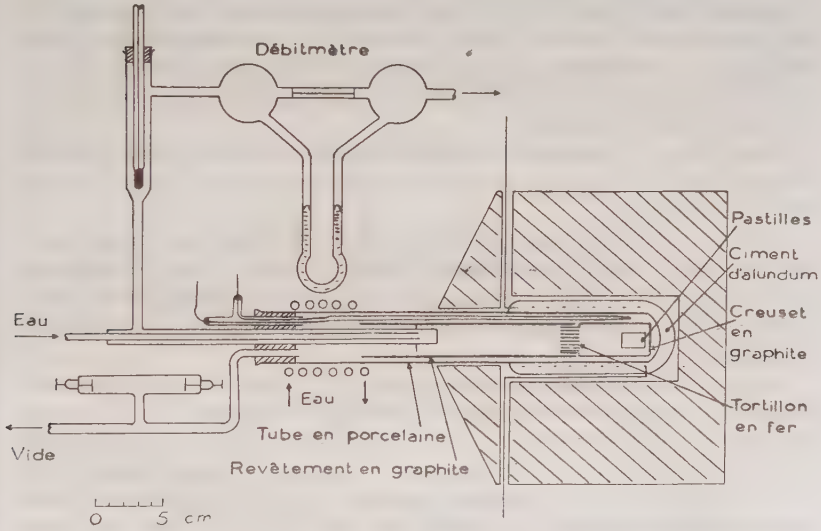


Fig. 7.

La température de réduction du sulfure serait plus basse, y dit-on, que celle de réduction de l'oxyde.

Nous avons étudié la réduction du sulfure de magnésium par divers réducteurs : aluminium, fer, calcium, silicium, bore, ferro-silicium, carbure de calcium, siliciure de calcium.

Le mélange (sulfure de magnésium et réducteur) comprimé en pastilles est chauffé à haute température dans le vide. La température limite de chauffe est de 1 100° à 1 150°. En opérant ainsi, sans gaz inerte et de façon discontinue, nous avons réalisé un dispositif simple.

Appareil (fig. 7). — Un tube de porcelaine, 30 cm. de longueur et 4 cm. de diamètre intérieur, porte sur 10 cm. de son extrémité

fermée un enroulement de fil de nichrome n° 5 (2 m., de diamètre 2,2 mm.).

Cet enroulement est protégé par du ciment d'alundum.

Le four est alimenté sous tension variable entre 20 et 10 volts, avec une intensité variant respectivement de 25 ampères à 13 ampères.

Vers la partie froide du tube on calorifuge par un couvercle épais d'amiante, tandis que le four même est entouré par du kieselguhr logé dans une boîte en fer blanc que l'on peut retirer pour faciliter le refroidissement. L'extrémité ouverte du tube est refroidie par une circulation d'eau dans un petit serpentin en plomb.

Comme dans le cas de la préparation du sulfure, il faut protéger la matière de silice contre l'action de la vapeur de magnésium. Nous utilisons un revêtement en graphite formé d'un creuset contenant les pastilles réactionnelles et prolongé par un long cylindre à frottement dur adapté sur le creuset.

Pour éviter la projection de matière solide en dehors de la zone de réaction, une toile de fer enroulée en spirale est posée dans l'ouverture du creuset.

Le tube en porcelaine est fermé par un bouchon en caoutchouc para à trois trous. Par le milieu passe un tube d'eau réfrigérant en fer, d'un côté se fait le vide, de l'autre passe un couple platine-platine rhodium qui est logé entre le tube de porcelaine et le revêtement de graphite.

Dans un essai à blanc, un autre couple est placé dans le creuset de graphite à la place qu'occupera le mélange réactionnel ; on connaît ainsi la véritable température sans exposer la gaine du couple, qui est en verre de silice, à l'attaque par la vapeur de magnésium.

Le bouchon est soigneusement recouvert par de la picéine, on peut alors maintenir un vide de l'ordre de 3/10 à 5 1/0 de mm. Hg dans l'appareil par une pompe à huile. On détermine le vide par l'espace sombre de Hittorf lu sur un tube à décharge.

Entre l'appareil et la pompe se trouvent deux pièges à oxygène liquide destinés à retenir des gaz nuisibles à la pompe.

Nous repérons facilement la température du début de réduction par un dispositif très simple : l'eau sortant du réfrigérant avec une vitesse maintenue constante par un débitmètre à mercure, passe sur un thermomètre. La température de l'eau augmente brusquement au moment où le métal se condense sur le réfrigérant (fig. 8).

1. Le premier essai avec le calcium s'est effectué avec un chauffage assez rapide du four. Après une demi-heure de marche, une élévation de température de l'eau du réfrigérant a indiqué un dégagement de la zone chauffée, mais on a continué le chauffage jusqu'à 900°. Le métal recueilli représente 94,6 0/0 du magnésium de la pastille.

Dans un autre essai, la température est maintenue constante

vers 700°. Le dégagement du magnésium a commencé à 650°. 54 o/o seulement du métal sont retrouvés sur le réfrigérant, mais le revêtement en graphite en contient 24 o/o, de sorte que le rendement total est de 78 o/o.

Le magnésium condensé sur le réfrigérant forme de très jolis cristaux, ne contenant pas de calcium appréciable par l'analyse ordinaire.

Il nous est arrivé d'obtenir un dépôt de magnésium à l'état très divisé, noirâtre, qui s'est enflammé à froid au contact de l'air.

Après la réaction, la pastille a un aspect fissuré et caverneux ; sa couleur varie avec la température de chauffe, variant de brun gris (700°) au gris-rose (900°).

2. Le siliciure de calcium, un produit industriel à 30 o/o de cal-

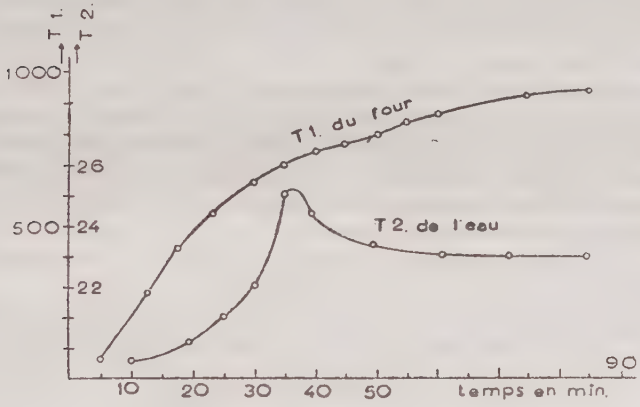


Fig. 8.

cium, libère aussi le magnésium, mais à une température plus élevée. Le rendement est 67,5 o/o de métal libéré après une demi-heure de chauffe à 900°.

3. L'activité du carbure de calcium est encore inférieure à celle du siliciure. Une pastille chauffée à 1 000° pendant 30 minutes n'a rien donné, tandis qu'une autre pastille portée le même temps jusqu'à 1 140° a laissé un léger dépôt sur le réfrigérant. Le dosage par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué et précipitation ordinaire a montré une libération de 9 o/o de magnésium.

4. Aucune réduction ne s'est produite à la limite de température accessible avec notre four dans le cas du bore, de l'aluminium, du silicium, du fer R. P., du ferro-silicium à 75 o/o de silicium.

Les pastilles conservent alors en général leur forme et une surface intacte.

Avec l'aluminium, des gouttelettes de ce métal sont fixées à la surface. Cela peut s'expliquer par la dilatation de l'aluminium à la fusion qui atteint 6 o/o pour un échantillon de 99 o/o d'aluminium (29).

Remarque. — Le calcium s'altère rapidement à l'air libre, il faut donc préparer les pastilles aussi vite que possible. Le métal utilisé est pris en morceaux que nous avons fractionnés en petits copeaux avec une râpe à bois et mélangés avec le sulfure (le calcium est en excès).

Ces résultats s'ajoutent à ceux qui ont été donnés antérieurement par les auteurs de travaux relatifs à l'extraction thermique du magnésium, spécialement : Lebeau (30), Matignon (31), Gire (32).

La réduction de l'oxyde et celle du sulfure de magnésium sont difficiles puisque la chaleur de formation de ces deux composés est grande (144 cal. pour le premier et 80 cal. pour le second (33)).

Cependant la difficulté de la réduction dépend aussi de la chaleur de formation de la combinaison oxygénée ou sulfurée du réducteur. Comme le rapport entre la chaleur de formation du composé sulfuré et celle de l'oxyde du réducteur varie avec la nature de ce dernier, la facilité relative de la réduction de l'oxyde ou du sulfure de magnésium doit varier suivant le réducteur.

Le rapport des chaleurs de formation respectives du sulfure et de l'oxyde de magnésium est 80/143, soit 0,56.

Le rapport correspondant varie considérablement suivant le réducteur, de part et d'autre de 0,56. En voici des exemples :

Ca.	111/152 = 0,73
Al.	126/380 = 0,33
Fe.	23 69,7 = 0,35
B	38/282 = 0,13
Si	10,4/191 = 0,05

Dans les mêmes conditions expérimentales, seul le calcium réduit plus facilement le sulfure que l'oxyde ; la différence n'est d'ailleurs pas grande.

Notons que Gire (32) a déjà indiqué un mode de prévision de la possibilité de réduction, dans le cas de la magnésie par le silicium.

Résumé et conclusions

Ce travail a été abordé dans l'intention de préciser et développer les propriétés du sulfure de magnésium susceptibles d'intervenir dans l'extraction thermique du métal à partir de son sulfate.

Il n'a pas pris le développement escompté en raison de certaines difficultés expérimentales qui n'ont pu être surmontées qu'après un travail prolongé et aussi comme conséquence des événements internationaux survenus en septembre 1939.

Les résultats suivants ont été acquis :

1) Préparation du sulfure de magnésium pur :

Un courant de gaz sulfhydrique pur et sec passe sur du magnésium en poudre logé dans une nacelle de graphite.

La réaction commence vers 610°.

Le métal restant inaltéré est éliminé par volatilisation dans le vide à 800°.

Le produit obtenu est blanc ; il titre au moins 99,5 g. SMg pour 100 g.

Le sulfure de magnésium réagit vivement avec l'eau dès la température ordinaire, en libérant du gaz sulfhydrique.

La totalité du soufre est libérable. L'hydrolyse nous a donné une méthode de dosage commode et exacte du sulfure de magnésium.

2) Oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique.

Le gaz carbonique sec oxyde le sulfure de magnésium d'une manière pratiquement complète à 700° sous pression réduite entre 150 et 200 mm. Hg.

Il apparaît de l'oxyde de carbone, du soufre libre et l'oxysulfure de carbone.

Deux possibilités de réactions apparaissent :

I. $SMg + CO_2 \rightarrow OMg + CO + S$
$2CO + S_2 \rightleftarrows 2COS$

II. $SMg + CO_2 \rightarrow OMg + COS$
$COS \rightleftarrows CO + 1/2S_2$
$2COS \rightleftarrows CO_2 + CS_2$

Si le phénomène procède suivant une seule de ces deux possibilités, la première nous paraît la plus probable en raison de la grande quantité d'oxyde de carbone libre et l'absence de sulfure de carbone.

3) Réduction du sulfure de magnésium.

Le sulfure de magnésium est chauffé sous pression réduite entre 3/10 et 5/10 mm. Hg.

Il est réduit par le calcium dès 700°.

Le siliciure de calcium à 30 o/o de Ca le réduit à 900°.

Le carbure de calcium donne une réduction commençante vers 1 140°.

Le bore, le silicium, l'aluminium, le fer R. P., le ferro-silicium à 75 o/o de silicium ne donnent aucune réduction du sulfure de magnésium jusqu'à 1 140°.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. Hackspill et E. Schwartz. — *Ann. Chimie,* **13** (1930), 30.
2. L. Hackspill et Al. Sigot. — *Bull. Soc. Chim.*, **39** (1926), 1281.
3. De Forcrand. — *Ann. Chim. Phys.*, **26** (1902), 247.
4. Fonzes-Dracon. — *Bull. Soc. Chim.*, **1** (1907), 36 ; *C. R.*, **130** (1900), 1314.
5. A. Carnot. — *Traité d'Analyses,* Paris, Dunod, **11** (1904), 419.
6. G. Charlot. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **6** (1939), 1447.
7. J. Reichel. — *J. prakt. Chem.*, **12** (1875), 55.
8. E. Tiede. — *Ber.*, **49** (1916), 1765.
9. M. Picon. — *Bull. Soc. Chim.*, **45** (1929), 907.
10. A. Mourlot. — *Ann. Chim. Phys.*, **17** (1899), 528.
11. E. Fremy. — *Ann. Chim. Phys.*, **38** (1853), 324.
12. E. Tiede et A. Schleede. — *Ann. Physik.*, **67** (1922). 573.
13. E. Tiede et F. Richter. — *Ber.*, **55** (1922), 69.
14. N. Costeanu. — *Ann. Chim.*, **11** (1914), 189.
15. F. V. Bacho. — *Monatsch.*, **37** (1916), 119.
16. R. Meyer et S. Schuster. — *Ber.*, **44** (1911), 1931.
17. A. Stock et P. Seelig — *Ber.*, **52** (1919), 681.
18. A. Stock et E. Kuss. — *Ber.*, **50** (1917), 159.
19. A. Stock et P Seelig. — *Ber.*, **52** (1919), 672.
20. O. Brill. — *Z. Anorg. Chem.*, **45** (1905), 282.
21. C. Winkler. — *Ber.*, **23** (1890), 2642.
22. A. Stock, W. Siecke et E. Polhand. — *Ber.*, **57** (1924), 719.
23. H. Ch. Geelmuyden. — *C. R.*, **130** (1900), 1029.
24. H Lavoisier. — Brevet français 802 579 (1935).
25. O. Gardner. — Brevet anglais 465 421 (1935).
26. D. Gardner. — Brevets anglais 482 149 (1936) ; 482 157 (1936).
27. D. Gardner. — Brevet canadien 371 555 (1936).
28. S A d'Etudes et d'Applications Suisse. — Brevet français 813 570 (1937) ; Brevet belge, 418 452 (1937).
29. Gmelin. — *Handbuch d. Anorg. Chemie.* Aluminium **35**. Teil A, Lieferung 1, 224.
30. P. Lebeau. — *C. R.*, **144** (1907), 799.
31. C. Matignon. — *C. R.*, **172** (1921), 381.
32. G. Gire. — *C. R* , **194** (1932), 884.

33. Tableaux de Landolt, 5e édition, **2**, 1513, etc....
34. G. Charlot. — *Nouvelle Méthode d'Analyse qualitative,* Masson et Cie, Paris (1942).

Le présent travail a fait l'objet d'une publication partielle, qui se rapporte au chapitre II :

« Sur l'oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique », par MM. André Chrétien et Kjell Nielsen, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* **213** (1941), 574-577.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Fabrication de l'eau lourde.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 octobre 1946.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 561, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 640. — 4-1947.